

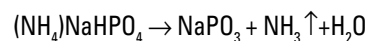
FUNÇÃO DOS FOSFATOS EM ALIMENTOS

Os compostos de fosfato são constituintes naturais de quase todos os alimentos, sendo impossível o consumo de qualquer tipo de alimento sem que esses compostos estejam presentes. Sua importância é fundamental para o processamento de determinados produtos alimentícios, sendo que as maiores aplicações estão no setor de panificação, no processamento de carnes, aves e frutos do mar, laticínios e na produção de refrigerantes à base de cola.

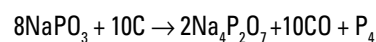
O FÓSFORO E SUA HISTÓRIA

Apesar do fósforo praticamente não existir livre na Terra, aparentemente foi o primeiro elemento químico a ser isolado em laboratório. Foi reconhecido por Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), em 1777, como um elemento químico independente. É provável que os alquimistas árabes do século XII, em suas incontáveis experiências, tenham isolado o fósforo em sua forma elementar, porém não deixaram evidências escritas. A história conta que em 1669, Henning Brand (1630-1710), um alquimista e comerciante de Hamburgo, foi o primeiro a isolar o elemento fósforo. Procurava encontrar a chamada Pedra Filosofal, que teria a propriedade de se transformar em ouro, símbolo da riqueza e poder. Sendo o ouro amarelo e o líquido excretado pelos rins também, pensou que a partir da urina poder-se-ia obter ouro! Recolheu 50 recipientes de urina, provavelmente baldes, e deixou repousar até sua completa putrefação e o aparecimento de vermes; naquela

época acreditava-se na geração espontânea da vida! A urina em decomposição foi então fervida e evaporada até ser obtido um resíduo pastoso. Essa massa mal cheirosa foi aquecida com areia, num processo de destilação. Os vapores daí resultantes foram recolhidos sobre água, o que, pensava Brand, resultaria por deposição em ouro. O que o alquimista obteve foi uma substância branca, com consistência de graxa e que brilhava na obscuridade. Por evaporação da urina, Brand tinha obtido o hidrogênio fosfato sódico amoniacal, o qual quando aquecido produz fosfito de sódio.



O fosfito, por sua vez, ao ser aquecido com carvão decompõe-se produzindo fósforo branco e pirofosfato de sódio.



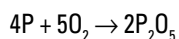
Brand comunicou sua descoberta aos cientistas da época, como por exemplo, Gottfried Wilhelm Leibniz (1646-1716), famoso filósofo e matemático alemão. A partir de então, a nova



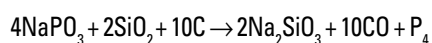
Antoine Laurent Lavoisier



substância chamou a atenção pública, tanto pela estranha propriedade de brilhar na obscuridade, como pelo fato de em contato com o ar gerar chamas, num processo simples de oxidação:



Em 1678, o químico alemão Johann Kunckel (1638-1703), na Suíça, e logo depois o inglês Robert Boyle (1627-1691), em Londres, também conseguiram fabricar fósforo. Boyle não só reproduziu o método original de Brand, como o aperfeiçoou pelo uso de areia (sílica).



Na realidade, Boyle foi a primeira pessoa a usar, em 1680, o fósforo para acender palitos de madeira cobertos com enxofre, numa antevisão de nossos fósforos modernos, tendo chamado sua invenção de *noctiluca fria*, luz fria. Como um verdadeiro cientista, Boyle formularia posteriormente a lei que relaciona volumes e pressões dos gases. Ele estudou as propriedades da nova substância de forma sistemática, tendo lhe dado o nome específico de *phosphoros*, palavra de origem grega e derivada de *phos* = luz, e *phoros* = que tem, que traz.

Foi somente em 1769 que o fósforo teve sua grande importância reconhecida por Johan Gottlieb Gahn (1745-

1818) e Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), que demonstraram a presença de fosfato de cálcio nos ossos, tendo obtido fósforo elementar a partir de cinzas de ossos. A reação dos ossos com ácido nítrico ou ácido sulfúrico produz ácido fosfórico que, aquecido com carvão, resulta em fósforo elementar. Este foi o primeiro método de produção comercial de fósforo.

No final do século XIX, James Burgess Readman desenvolveu o primeiro processo de produção do elemento com uma fornalha elétrica (British patent No. 14,962, outorgada em 18 de outubro de 1888). Apesar de se terem feito muitos melhoramentos de design e operação das fornalhas elétricas, os prin-

cípios básicos do método de Readman para obter fósforo elementar mantêm-se na tecnologia atual.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Devido ao seu importante papel nos processos biológicos, o fósforo é um dos elementos mais dispersos na natureza. É um elemento químico não-metálico, de símbolo P e número atômico 15, incluído no grupo Va do sistema periódico, que corresponde ao dos nitrogênóides, muito inflamável e luminoso na obscuridade. Encontra-se na natureza em combinações de fosfatos e outros sais. Como componente orgânico, encontra-se nos organismos vivos sob as formas de fosfatos de cálcio nos ossos e nos dentes (metabolismo fosfo-cálcico), de ésteres ortofosfóricos (associado a ossos, a aminoácidos, a bases), de ésteres difosfóricos (adenosina difosfórica ou A.D.P., que desempenham um papel importante na reserva genética), de nucleotídeo no ácido desoxirribonucléico (ADN); faz parte da urina, do sangue e de outros humores ou líquidos corporais. Todos os mecanismos biológicos que utilizam fósforo utilizam-no na forma de ortofosfato ou, alternativamente, como polifosfato, que, por hidrólise, se transforma em ortofosfato. Exemplos destes processos são a fotossíntese, a fermentação, o metabolismo, etc. Nos seres vivos animais, o fósforo é também elemento constituinte do tecido nervoso, bem como do protoplasma celular.

O fósforo apresenta dez variedades alotrópicas - manifestações diversas de composições químicas análogas - das quais as três mais importantes são o fósforo branco, o vermelho e o negro. O primeiro, fortemente tóxico, apresenta-se sob duas formas: alfa, de estrutura cristalina cúbica (embora exista uma variedade hexagonal) e estável à temperatura ambiente; e beta, de estrutura hexagonal e estável apenas a temperaturas inferiores a -78°C . De molécula tetraatômica (P_4), é instável, muito reativo e, em contato com o ar, se inflama espontaneamente e experimenta oxidação lenta, que ocasiona formação de anidrido fosfórico P_4O_{10} e emissão de luminosidade, fenômeno conhecido

como fosforescência.

Exposto à luz, o fósforo branco passa à forma vermelha, com estrutura em camadas alternadas entre as quais se dispõem outras moléculas P_4 do estado branco. O fósforo vermelho não é venenoso nem fosforescente e apresenta uma reatividade muito inferior. Nesse estado alotrópico é utilizado para sua aplicação mais comum: a fabricação de palitos de fósforo. Mais raro que as variedades anteriores, o fósforo negro é o mais estável do ponto de vista termodinâmico. Sua estrutura consiste em camadas em zigzag de átomos de fósforo.

O fósforo não se encontra livre na natureza em nenhuma de suas variedades, mas em combinações como o fosfato constitui 0,12% da composição da crosta terrestre e, em ordem quantitativa, é o duodécimo elemento químico na Terra. O fósforo encontra-se em perto de 190 minerais distintos, mas apenas a série da apatita tem um papel importante como fonte de fósforo. As matérias-primas a partir das quais se extrai o fósforo são fundamentalmente os fosfatos de metais alcalino-terrosos encontrados em depósitos de rochas de fosfato, como a cloroapatita ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$), a fluorapatita ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$) ou a vivianita, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Apesar de o fósforo estar presente nos tecidos ósseos e nos dentes como hidroxiapatita ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$), os grandes depósitos de fosfatos na natureza são compostos principalmente por fluorapatite. Os depósitos de rochas ricas em fosfatos em todo o mundo estimam-se em 50 mil milhões de toneladas. Destas, cerca de 2/3 encontra-se no Norte da África, especialmente no Marrocos, e o restante é distribuído pelos territórios dos Estados Unidos, da antiga União Soviética, da China e da África do Sul. O único depósito comercialmente explorável da Europa

Ocidental está na Finlândia. As reservas exploráveis conhecidas de rochas fosfáticas são estimadas em cerca de 40 bilhões de toneladas. Considerando um consumo mundial anual de cerca de 150 milhões de toneladas, as reservas deverão ainda durar mais de 250 anos.

Quanto a seu papel biológico, o fósforo encontra-se nos organismos vivos em combinação oxigenada, geralmente como anidrido P_2O_5 , como suporte de reações metabólicas. A presença desse elemento em níveis adequados é especialmente importante nos ossos, em que atua como suporte dos compostos de cálcio. Especial interesse apresentam as fosfatases, enzimas contidas na maior parte das secreções e células do organismo humano, que intervêm em processos fisiológicos das mais diversas índoles, como a precipitação de fosfato de cálcio no tecido ósseo, a síntese de proteínas nos tecidos e a absorção de fosfatos no intestino.

Para a bioquímica, o fósforo também constitui elemento básico, já que faz parte da composição do ATP, trifosfato de adenosina, e do ADP, difosfato de adenosina, nucleotídeos presentes nos tecidos, que desempenham função essencial tanto no metabolismo molecular como na regulação entre absorção e liberação energéticas.

AS PRINCIPAIS APLICAÇÕES

O fósforo elementar é utilizado em diversas aplicações pirotécnicas (fogos de artifício, projéteis luminosos ou nos vulgarmente denominados fósforos), na indústria metalúrgica para formar ligas metálicas como o bronze fosforoso, na fabricação de inseticidas ou como aditivo de óleos industriais. O ácido fosfórico é usado como aditivo de certas bebidas, bem como na limpeza de metais ou





chamas, tratamento de água e produção de cerâmica. Mesmo com tantos usos diferentes, essas aplicações somente representam cerca de 3% do consumo total.

FUNÇÃO DOS FOSFATOS NOS ALIMENTOS

Os compostos de fosfato são constituintes naturais de quase todos os alimentos, sendo impossível o consumo de qualquer tipo de alimento sem que esses compostos estejam presentes.

Os fosfatos têm por função aumentar

como agente de fosfatização.

Mas é na forma de sais de fosfato que se encontram as maiores aplicações. Existem quatro grandes setores de aplicações para os fosfatos: a agricultura, os detergentes, os alimentos processados e a nutrição animal, além de outras aplicações industriais.

A agricultura é, de longe, a maior consumidora de fosfatos, com cerca de 80% a 85% do consumo mundial. O fosfato é um dos três principais nutrientes, junto com o nitrogênio e o potássio, encontrados em fertilizantes inorgânicos. Adicionalmente, um número cada vez maior de países utiliza para fins agrícolas o fosfato contido nas águas de descargas municipais. A indústria de fertilizantes absorve a quase totalidade dos fosfatos extraídos das rochas. Há vários tipos de fertilizantes obtidos com base nos fosfatos, estando estes normalmente misturados com potassa ou sais de amônio.

Até meados do século passado, a maior parte das roupas era lavada com produtos à base de sabão. Em 1947, foram introduzidos os primeiros detergentes domésticos sintéticos. A che-

gada desses novos produtos marcou o ingresso em uma nova era em termo de eficácia dos produtos para lavar roupas, tanto do ponto de vista performance quanto higiene. No coração dessas novas formulações tinha o STPP (*sodium tri-polyphosphate* ou tripolifosfato de sódio - $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) atuando como abrandador na água (com o objetivo de complexar os íons metálicos responsáveis pela dureza das águas) e otimizando as condições de lavagem dos outros compostos ativos.

No campo da alimentação humana e nutrição animal, os fosfatos de grau alimentício são usados em muitos alimentos, tais como laticínios, carnes, produtos de panificação e refrigerantes. Essas aplicações serão mais amplamente discutidas mais adiante. Também, devido ao seu alto valor como nutriente, o fosfato é muito utilizado no preparo de rações animais.

Fora seu uso em detergentes para lavar roupas, os fosfatos também têm papel importante nas formulações de detergentes para lava-louças, bem como em muitas outras aplicações industriais, tais como no tratamento de superfície, inibidores de corrosão, retardador de

a capacidade de retenção da água e proteger contra a rancidez oxidativa, o que se traduz por melhoria na qualidade do produto final, garantindo uma sensível melhora no sabor. Possuem, ainda, capacidade de sequestrar íons de metais polivalentes, como o Fe^{+3} , importante catalisador das reações de rancidez, e íons cálcio, presentes nas ligações corpo-casca do camarão, facilitando as operações de descasque pelo enfraquecimento de tais ligações.

Na fabricação de carnes curadas, os fosfatos e polifosfatos têm por finalidade básica contribuir para manter a estabilidade desses alimentos. Atribui-se também aos fosfatos ações coagulantes e gelatinizantes sobre as proteínas e dispersantes, e emulsionantes sobre as gorduras, além de seu efeito sequestrante ao reagirem com os metais polivalentes, inativando-os e, com isto, impedindo-os de participar da oxidação das gorduras, que causa rancificação, e também como nutrientes no metabolismo microbiano.

Estudos realizados com crustáceos, peixes e aves têm demonstrado que os polifosfatos e alguns sais inorgânicos aumentam a hidratação da carne, com

conseqüente melhora na textura desta.

Os fosfatos permitidos para uso em carnes incluem: fosfato monossódico, fosfato monopotássico, fosfato dissódico, fosfato dipotássico, pirofosfato ácido de sódio, pirofosfato tetrassódico, pirofosfato tetrapotássico, hexametáfosfato de sódio e suas misturas.

APLICAÇÕES ALIMENTÍCIAS EM GERAL

Os fosfatos alimentícios são utilizados como emulsificantes, *buffers*, estabilizadores de gorduras/proteínas, suplementos minerais, agentes de dispersão,

acidulantes (agentes de acidificação), inibidores de descoloração, agentes sequestrantes, etc. Ademais, os fosfatos reduzem a resistência térmica de vários organismos, aumentando assim o *shelf life* dos produtos. Na realidade, os fosfatos alimentícios são tão interessantes para os consumidores quanto são para os processadores de alimentos, porque propiciam produtos com melhor aspecto e gosto. A FDA considera quase todos os fosfatos alimentícios como GRAS (*Generally Recognized As Safe*). Aliás, sua inocuidade com relação à saúde humana é confirmada não somente pelo fato de serem usados em todos os países do mundo, como também por terem sido incluídos nas formulações de alimentos

infantis e *health foods*.

As quatro grandes funções dos fosfatos em alimentos são: controle do pH, o qual pode ser obtido pela seleção *ad hoc* de um ou mais compostos fosfáticos indo do mais ácido ao mais alcalino (i.e. pH 2-10); agentes complexantes de íons metálicos, pelo uso de compostos complexos como pirofosfatos, tripolifosfatos e hexametáfosfatos. Como complexantes, removem traços de ferro em alimentos, o que pode reduzir sensivelmente a tendência de certos produtos a descolorar e tornarem-se rançosos com o tempo; agentes de dispersão/suspensão, também pelo uso de compostos fosfáticos mais complexos, dando assim uma melhor dispersão em certas

OS PRINCIPAIS FOSFATOS ALIMENTÍCIOS E SUAS SIGLAS

BASE/ SIGLA	NOME	FÓRMULA	PESO MOL.	CAS N°
NH₃				
MAP	Monoammonium Phosphate	NH ₄ H ₂ PO ₄	115,0	7722-76-1
DAP	Diammonium Phosphate	(NH ₄) ₂ HPO ₄	132,10	7783-28-0
Na/Al				
SALP	Sodium Aluminium Phosphate	Na ₃ Al ₂ H ₁₅ (PO ₄) ₈	897,82	7785-88-8
Ca				
DCPA	Dicalcium Phosphate, Anhydrous	CaHPO ₄	136,10	7757-93-9
DCPD	Dicalcium Phosphate (Dihydrate)	CaHPO ₄ •2H ₂ O	172,09	7789-77-7
AMCP	Monocalcium Phosphate, Anhydrous	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	234,05	7758-23-8
MCP, MCPM	Monocalcium Phosphate	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ •H ₂ O	251,10	10031-30-8
TCP	Tricalcium Phosphate	Ca ₃ (OH)(PO ₄) ₃	502,30	1306-06-5
K				
DKP	Dipotassium Phosphate	K ₂ HPO ₄	174,20	7778-11-4
MKP	Monopotassium Phosphate	KH ₂ PO ₄	136,1	7778-77-0
TKP	Tripotassium Phosphate	K ₃ PO ₄	212,3	7778-53-2
KTPP	Potassium Tripolyphosphate	K ₅ P ₃ O ₁₀	448,40	13845-36-8
Na				
DSP	Disodium Phosphate	Na ₂ HPO ₄	142,0	7558-79-4
MSP	Monosodium Phosphate	NaH ₂ PO ₄	120,0	7758-80-7
TSP	Trisodium Phosphate	Na ₃ PO ₄	163,9	7601-54-9
SAPP	Sodium Acid Pyrophosphate	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇	221,9	7758-16-9
SHMP	Sodium Hexametaphosphate	(NaPO ₃) ₆		10124-56-8
STPP	Sodium Tripolyphosphate	Na ₅ P ₃ O ₁₀	367,9	7758-29-4
STMP	Sodium Trimetaphosphate, Anhydrous	(NaPO ₃) ₃	305,94	7785-84-4
TSPP	Tetrasodium Pyrophosphate	Na ₄ P ₂ O ₇	265,9	7722-88-5
Mg				
DMP	Magnesium Phosphate	MgHPO ₄ , MgHPO ₄ •3H ₂ O	130,9-139,1	7757-86-0 & 7782-75-4
DMP/T	Dimagnesium Phosphate, Trihydrate	MgHPO ₄ •3H ₂ O	174,34	7782-75-4

preparações alimentícias; e reações mais específicas com as estruturas de certas proteínas naturais, resultando em uma forma de *cross-linking* (ligações cruzadas) ou estabilização, ajudando certos produtos à base de carnes, peixes ou aves a preservar uma aparência de fresco, seja no armazenamento ou congelamento.

Tanto o fósforo elementar como suas combinações apresentam amplo espectro de aplicações. Por ser essencial aos processos vitais, esse elemento é o constituinte básico, por exemplo, de muitos preparados farmacêuticos utilizados como reconstituintes e fixadores de cálcio. Uma de suas primeiras e mais generalizadas aplicações foi a fabricação dos palitos de fósforo, chamados fósforos de segurança. O fósforo branco inicialmente empregado para esse fim foi progressivamente substituído, em razão de sua toxicidade, por um de seus compostos, o trissulfureto fosfórico, P_4S_3 . É precisamente o efeito venenoso do fósforo branco que o tornou útil como substância ativa de diversos inseticidas e raticidas, mas para esse uso também foi substituído para evitar riscos de envenenamento dos aplicadores. Os compostos fosforados se empregam industrialmente como aditivos da gasolina e dos plásticos, na fabricação de detergentes e, em metalurgia, como protetores. Boa parte do fósforo usado na indústria é obtida em forma de fosfatos, extraídos de diferentes minerais e utilizados como fertilizantes.

FOSFATOS EM PANIFICAÇÃO

A indústria de pães e massas usa basicamente quatro tipos de fosfatos, a saber: o MCP (Fosfato Monocálcico Monohidratado), o SAPP (Pirofosfato de Sódio), o SALP (Fosfato de Sódio e Alumínio) e o DCPD (Fosfato Dicálcico Dihidratado).

O MCP reage rapidamente com a soda, por isso é ideal para fermentos em pó de dupla ação e outros produtos que requeiram dupla ação, como misturas prontas para bolos e panquecas; é utilizado também em farinhas fosfatadas.

O SAPP é um fosfato levedante para todos os propósitos. Sua produção de gás é especialmente recomendada para fermentos comerciais ou institucionais, utilizados para produção de bateladas de massa, onde um tempo maior de mistura e forma é necessário. Pode-se obter uma baixa taxa de reação através de um processo especial. O SAPP tem numerosas aplicações, tais como misturas prontas, farinhas aditivadas, massas prontas congeladas, fermentos em pó comerciais e outros.

O SALP oferece consistência na taxa de reação e produção de gás das massas, durante sua estocagem e uso. Também proporciona uma massa de consistência adequada, proporcionando

aumento da brancura e da elasticidade. É utilizado em misturas com outros fosfatos, produzindo fermentos para massas de diferentes texturas, como misturas prontas para panquecas, *waffles*, pizzas, etc.

Finalmente, o DCPD é utilizado em produtos nos quais se utilizam altas temperaturas, como em bolos com alto teor de açúcar. Começa a reagir com a soda quando a massa alcança uma temperatura de aproximadamente 60°C.

Os fosfatos alimentícios têm diversas aplicações em massas nas quais atuam como acidulantes levedantes, melhoradores de massa, suplementação de minerais e manutenção do pH. Assim, satisfazem tanto as necessidades do uso caseiro quanto as do uso industrial. Além de serem os mais usados comumente como acidulantes em fórmulas de fermentos químicos, também têm uma participação importante na produção de pães. Contribuem diretamente para a produção de pães como melhoradores de massa e como nutrientes para a levedura e, também, indiretamente, como acidificantes na produção de levedo.

Em fermentos, os fosfatos funcionam como ácidos levedantes, que reagem com o bicarbonato de sódio, para liberar gás carbônico. O total de gás liberado e a taxa de produção desse gás determinam as características principais de um fermento.

Os níveis exatos de fosfatos necessários para se obter

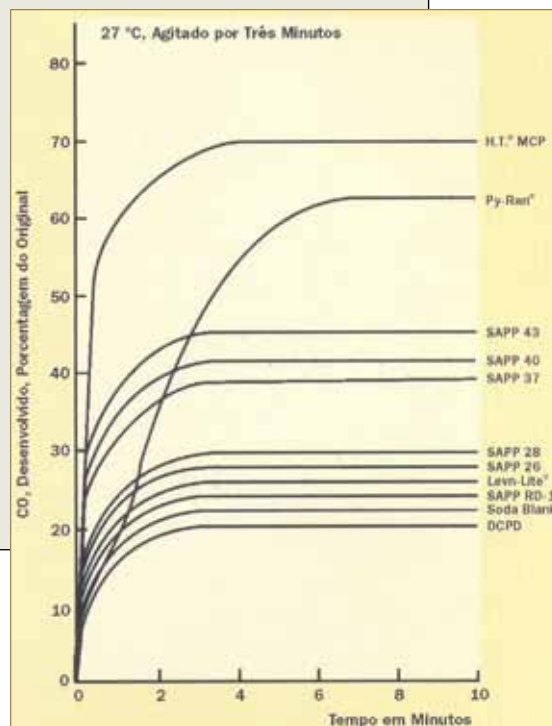


TAXA DE REAÇÃO DE MASSA

A seleção do ácido levedante é baseada na taxa de produção de dióxido de carbono na sua massa. A taxa de ação do levedante é a chave para uma aplicação de sucesso. O padeiro ou formulador deve selecionar o produto certo para sua "zona crítica" específica ou seja, o ponto no processo de preparação onde se deseja ter uma determinada produção de gás. O teste da DRR (*Dough Rate of Reaction* = Taxa de Reação da Massa) é utilizado como guia, porque mostra curvas típicas de reação de ácidos levedantes.

O gráfico ao lado apresenta a taxa de reação de vários levedantes obtida pelo teste DRR (Taxa de Reação da Massa). A curva da soda demonstra a taxa de reação para uma massa que possui todos os ingredientes, exceto o ácido levedante. Os testes

foram obtidos a 27°C, com três minutos de mistura. Note-se que, com o aumento da temperatura, do tempo de mistura e com outros ingredientes, pode-se variar a taxa de reação. Em geral, temperaturas mais altas aumentam a taxa de reação.



um sistema fermentador balanceado podem ser calculados pelo uso do Valor de Neutralização (VN), definido como o número de partes de soda neutralizados por 100 partes do fosfato ácido utilizado.

Outras grandes aplicações na indústria de pães e massas incluem:

- Resfriamento ou congelamento: necessita de fosfatos para ajustar o pH e estabilizar a massa.

- Melhoradores de massa: frequentemente incluem MCP para otimizar o pH da massa e para fornecer cálcio em produtos com levedura. Um tipo de melhorador de massa pode empregar altos níveis de DCPD. O fosfato monoamônico pode controlar o pH e servir como fonte de nitrogênio para a levedura.

- Produção de levedura: algumas vezes utiliza-se ácido fosfórico para ajustar o pH do meio de crescimento. Outras vezes, fosfato diamônico, fosfato monoamônico, fosfato monopotássico e fosfato dipotássico são usados para prover nutrientes para as leveduras.

- Cereais matinais e macarrão: têm tempo de cozimento menor e uma coloração melhorada com adição de DSP. O uso de DSP também diminui o tempo de processamento de cereais prontos.

- Amidos: modificados pela adição

de fosfatos, exibem muitas propriedades desejáveis, que incluem resistência ao congelamento/descongelamento, brancura, alta capacidade de reter água e alta viscosidade sem formação de gel.

FOSFATOS EM CARNES, FRANGOS, PEIXES E FRUTOS DO MAR

No processamento de carnes, frangos, peixes e frutos do mar usam-se, basicamente, quatro grandes tipos de fosfatos: o STP (Tripolifosfato de Sódio), o SKTP (Tripolifosfato de Sódio e Potássio), o TSPP (Pirofosfato Tetrassódico) e o SAPP (Pirofosfato Ácido de Sódio).

O STP é um fosfato multifuncional para todas as aplicações: carnes, frangos, peixes e frutos do mar. Seu uso é mais econômico e desempenha a maioria das funções de outras misturas mais caras. É apropriado para o uso em salmouras (presuntos, filés de frango e

peixe), em soluções (marinados, peixes e descascamento), para adição a seco (salsichas, mortadelas, etc.) e para massagem no *tumbler*.

O SKTP é um polifosfato de teor de sódio reduzido, combinando os benefícios da funcionalidade dos fosfatos com a alta solubilidade e facilidade de uso. O uso de SKTP não resulta insipidez, usualmente associada ao potássio.

O TSPP é um fosfato alcalino utilizado quando se necessita de máxima solubilização de proteínas. No entanto, o uso de TSPP é limitado por sua baixa solubilidade. Por isso, é utilizado em combinação com outros fosfatos mais solúveis ou em aplicações a seco.

O SAPP é um fosfato ácido frequentemente utilizado como ingrediente seco para estabilizar emulsões. Favorece o desenvolvimento de cor e melhora o sabor e a textura em salsichas e outros produtos emulsificados.

Os polifosfatos são usados, há muitos anos, em produtos de carne, frangos, peixes e frutos do mar, para prevenir a perda de mistura durante o seu processamento. Em geral, processadores utilizam polifosfatos como o STP (Tripolifosfatos de Sódio) e TSPP (Pirofosfato Tetrassódico), isolados ou em misturas com SHMP (Hexametáfosfato de Sódio). Os polifosfatos alcalinos, como STP e TSPP, aumentam o pH local e a força iônica ao redor da proteína. São estas mudanças que permitirão à proteína desenrolar-se, expondo as áreas que aumentam sua capacidade de absorção de água. Durante o cozimento ou descongelamento, as proteínas vão perder significativamente menores quantidades de mistura. O aumento da capacidade de absorção de água resulta em redução da perda de umidade durante o cozimento; melhora no rendimento após o cozimento; redução da perda de umidade durante o descongelamento; melhora na maciez e textura; melhor retenção de sabor e aroma, devido a menor perda de sucos e sabores originais durante

o processamento; redução nas queimaduras de congelamento; e melhora na liga entre peças de músculos.

Outras funções dos polifosfatos incluem ajuste de pH e tamponamento do meio; queilação de cátions multivalentes, inibindo a rancificação oxidativa; estabilização da cor em produtos curados; estabilização da emulsão e/ou redução da viscosidade; e emulsificação da gordura com a proteína.

A regulamentação do Ministério da Saúde permite uma adição de fosfatos de até 0,5 % do peso de produto acabado.

Dentro das principais aplicações convém mencionar as seguintes:

Produtos curados de carne e frango.

A incorporação de fosfatos confere

aumentam a vida útil de prateleira do produto final, estabilizando a cor vermelha de produtos curados.

Produtos processados de carne e de frango. A mistura de STP e SAPP na carne, durante o processamento no *cutter*, acelera o desenvolvimento da cor avermelhada em salsichas, mortadelas e produtos emulsionados em geral. Estes ingredientes têm o potencial de aumentar a produtividade, elevando a temperatura da câmara de defumação, aumentando sua capacidade. A adição de fosfatos faz, também, com que a emulsão seja mais resistente a uma variação brusca de pH e posterior quebra da emulsão. Adicionando STP, SHMP ou TSPP, puros ou combinados, aumenta-se a estabilidade da emulsão e reduz-se a

Nos camarões, os fosfatos podem auxiliar o processador de frutos do mar, fazendo com que a casca dos mesmos possa ser mais facilmente removida, aumentando o rendimento final da operação de descascamento. No processo inicial, com a adição de STP ou de uma mistura de STP e SHMP à água fervendo, as cascas poderão ser removidas com jatos d'água de alta pressão.

Nos peixes enlatados, a adição de SAPP ao atum e na sardinha, durante o processo de enlata, diminui e evita a formação de cristais de estruvite.

Nos produtos reestruturados ou reconstituídos, ou seja, na produção de congelados, como filés, camarões moldados, partes de frango, bolos de carne, assados fatiados, fiambres de frango ou peru e postas de peixe, os fosfatos solubilizam as proteínas que ligam as peças e ajudam na retenção da mistura.

FOSFATOS EM LATICÍNIOS

Existe uma variedade enorme de aplicações de fosfatos na indústria de laticínios. A funcionalidade dos fosfatos nos laticínios envolve interações entre os fosfatos e as proteínas do leite e entre os fosfatos e o cálcio. Nos laticínios, os fosfatos podem manter os produtos com a variação de pH necessária; estabilizar proteínas no leite, evitando a coagulação por aquecimento; dispersar proteínas e aromatizantes no leite em

pó reconstituído; coagular as proteínas para aumentar a gelatinificação; acidificar os produtos; e interagir com as proteínas para promover a emulsificação.

Queijos processados. Os fosfatos são utilizados em queijos processados primordialmente para ajudar a manter a emulsão da gordura da manteiga na matriz de proteína-água. Conseqüentemente, o produto é uniforme no sabor e a gordura não se separa do queijo, quando derretido. Além de estabilizar a emulsão proteína-água-gordura, os fosfatos tam-



muitos benefícios ao bacon, presunto, carne enlatada tipo fiambre e produtos curados de frango. Diminuindo a perda de mistura durante o processamento, os fosfatos aumentam o rendimento e proporcionam produtos de maior suculência. Mantendo alto o nível da mistura e dissolvendo parcialmente as fibras de proteína obtêm-se produtos mais macios. Pelo seqüestramento de íons de metal, especialmente de ferro, os fosfatos inibem o desenvolvimento de rancidez durante a estocagem. Também

eliminação de gordura quando o produto é preparado para o consumo.

Produtos congelados. Carnes, frangos, peixes e outros frutos do mar são beneficiados pelo tratamento com soluções de fosfatos antes do congelamento. Os fosfatos diminuem a perda de sucos contendo proteí nas durante o descongelamento e reduzem a retração da carne durante o cozimento. O resultado é um produto mais suculento, mais macio e com melhor sabor.

bém controlam o pH e dão ao produto a apropriada firmeza e fusão característica. Os fosfatos são utilizados com a mesma finalidade em produtos recheados com queijo, produtos que imitam queijo e requeijão cremoso pasteurizado. A regulamentação do Ministério da Saúde permite uma adição de fosfatos de até 3 % do peso final do produto acabado na maioria das aplicações em laticínios.

Embora o nível mais econômico de uso de fosfatos em queijos processados seja de 3%, poucos fosfatos podem ser utilizados nesse nível sem comprometer o produto final. Alguns fabricantes desenvolveram misturas para serem utilizadas no nível máximo. Estes fosfatos, especialmente desenvolvidos, permitem obter a combinação do processamento desejável e as propriedades finais do pro-

(MCP) ou ácido fosfórico para diminuir o tempo de processamento e aumentar os níveis de cálcio no queijo, especialmente na ricota. O uso de TSPP também diminui o tempo de processamento. Adiciona-se o coalho e o ácido fosfórico à cultura, para produzir uma massa que pode ser moldada e permite iniciar o processo de cura imediatamente.

Leite em pó e derivados. Adicionando-se DSP em leite magro antes de desidratá-lo, obtém-se leite em pó desnatado que se dissolve mais facilmente na água. O fosfato mantém as proteínas do leite dispersas, protegendo-as da coagulação pelo calor durante a secagem pelo processo “*spray dry*”.

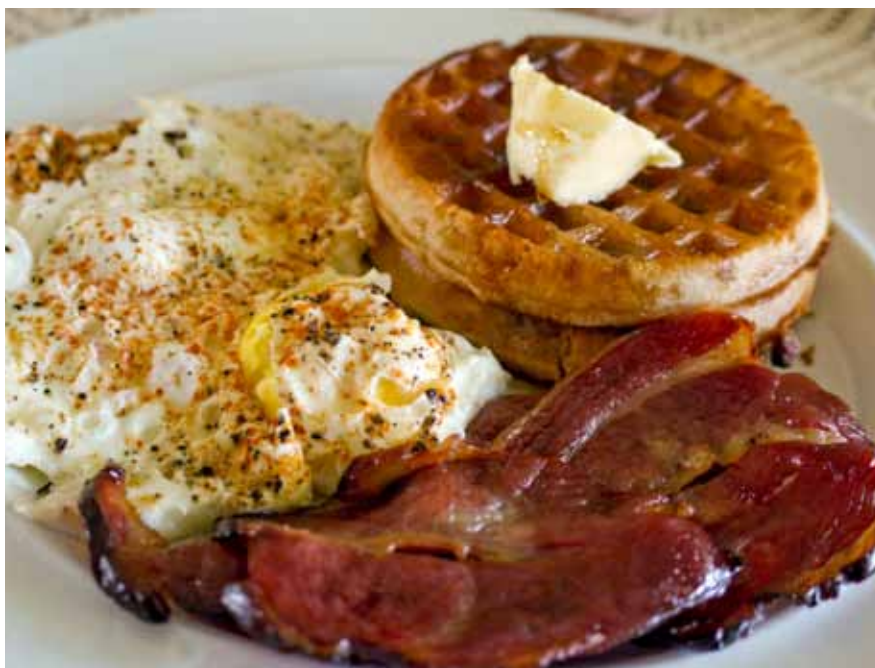
O TSPP em pó ajuda a dispersar e manter em suspensão o chocolate em pó ou o leite maltado, minimizando a

forma de fosfato monocálcico (MCP), para endurecer o gel.

Produtos de leite. Para prevenir a coagulação por calor no leite condensado, leite evaporado e creme de leite, utiliza-se DSP para estabilizar a caseína do leite. Leite pasteurizado, creme de leite e leite longa vida têm tempo de estocagem maior quando estabilizados com DSP e SHMP, que previne a formação de gel durante a estocagem. A manteiga produzida pela acidificação direta do leite com ácido fosfórico tem seu tempo de processamento reduzido e maior tempo de prateleira. A adição de TSPP antes da acidificação age como dispersante para os coágulos que se formam num meio ácido, além de melhorar o sabor, a viscosidade, a consistência, a estabilidade do soro e a aparência da manteiga.

Produtos cremosos. Para manter a dispersão da gordura no sorvete podemos adicionar DSP, TSPP ou SHMP, evitando, assim, a formação de bolas de manteiga durante o congelamento. Em sorvetes à base de chocolate, os fosfatos também ajudam a manter estável a suspensão de chocolate. A mesma função é exercida em sobremesas geladas. O DSP também é utilizado em sopas de queijo, que são submetidas a altas temperaturas para esterilização, funcionando como estabilizante para prevenir a floculação das proteínas e manter a cremosidade e sabor do produto. A adição de STP em “*sour cream*” e “*chip dips*” controla a sinérese. O STP interage com as proteínas para promover distensão entre as moléculas.

Creme batido para cobertura e para café. Cremes batidos de várias composições têm aumento da estabilidade da espuma com a adição de TSPP. Pela estabilização de filmes de proteína, o SHMP inibe a exsudação em coberturas à base de leite, enquanto o DSP funciona, da mesma maneira, em produtos baseados em outras fontes de proteínas, como as de soja. Em creme para café, um sistema de fosfatos para controlar o pH consistindo de DSP, DKP, SAPP e/ou STP contribui para a estabilidade da camada de proteína em volta das gotículas de gordura prevenindo, então, a sinérese. Este sistema também previne



duto, como viscosidade, cremosidade, corpo e dureza.

Queijo natural. Fosfatos podem ser utilizados na produção de queijo natural. Bacteriófagos, tipicamente, necessitam de cálcio para multiplicarem-se nas culturas iniciadoras. Pela precipitação do cálcio pelo DSP, estas culturas podem ser protegidas da multiplicação desses bacteriófagos. Fosfatos de amônio e de potássio são utilizados para suprir nutrientes para o meio de cultura inicial.

Durante a manufatura do queijo, o leite pode ser acidulado diretamente pela adição de fosfato monocálcico

sedimentação. Além disso, incorporando TSPP a um nível apropriado, ocorre a formação de uma camada fina de gel ao redor das proteínas do leite. Este gel enriquece tanto seu sabor como sua cor, também contribuindo para a “sensação de encorpado” no final da bebida.

O uso em pudins instantâneos e misturas para *cheesecake* depende da reação entre o TSPP e o cálcio da proteína do leite, o qual induz a gelatinização. A adição de DSP pode acelerar o preparo do pudim, dependendo da quantidade de cálcio contido nas proteínas. Algumas vezes o cálcio é adicionado na



a separação da gordura, quando o creme é adicionado ao meio fortemente acidificado do café. O TSPP também tem sido utilizado como agente estabilizante para ajudar a dispersar as proteínas de soja.

OUTRAS APLICAÇÕES ALIMENTÍCIAS

Os fosfatos de cálcio são amplamente utilizados como suplemento nutricional ou fortificante, pois são uma fonte de qualidade de cálcio e fósforo. Para

alimentos infantis os fosfatos de cálcio provêm tanto o cálcio quanto o fósforo, nutrientes essenciais para o crescimento apropriado e para o desenvolvimento dos ossos. As finas partículas de DCP e TCP os tornam especialmente utilizados em alimentos infantis. O DCP e o TCP também podem ser utilizados como excipientes para aplicações de tabletes de vitaminas e de drogas.

Bebidas. O ácido fosfórico é utilizado como acidulante para bebidas à base de cola ou de raízes. Usualmente, os refrigerantes à base de cola contêm aproximadamente 0,05% de ácido

fosfórico e têm pH de 2,3. A cerveja à base de raízes (*rootbeer*) tem pH de 5,0 e contém 0,01% de ácido fosfórico. Na relação custo versus benefício, o ácido fosfórico é mais interessante do que outros ácidos orgânicos. Outras vantagens do uso de ácido fosfórico são: o sabor efervescente e adstringente melhora o forte sabor da cola e das raízes; o seu pH baixo melhora o sabor e a estabilidade na estocagem; e o seqüestro de íons de metal indesejáveis ajuda a estabilizar o grau de carbonato desejado.

O fosfato monocálcico monohidratado (MCP) pode ser utilizado na formulação de bebidas em pó com os seguintes benefícios: controle de pH barato contra azedume nas bebidas; acidulante não-higroscópico que substitui até 50% de ácido cítrico; e, cálcio e fósforo contribuem para o perfil nutricional dos produtos.

Por sua vez, o fosfato tricálcico (TCP) é também usualmente utilizado em formulações de sucos em pó, onde contribui com uma série de propriedades úteis, como material dispersante para produtos em base seca; agente nebulizador em bebidas reconstituídas; e cálcio e fósforo, que contribuem para o perfil nutricional dos produtos.

O fosfato monossódico (MSP) e o fosfato monopotássico (MKP) são utilizados em bebidas isotônicas. Eles são adicionados para reconstituir o sódio e o potássio que foram perdidos na atividade física. Em bebidas fortificantes, a propriedade complexante dos polifosfatos dá proteção à vitamina C, que é rapidamente oxidada na presença de alguns íons metálicos.

Finalmente, o fosfato monoamônico e diamônico são utilizados na indústria de vinhos, na produção de vinhos espumantes.

Batatas. O pirofosfato ácido de sódio (SAPP) e o pirofosfato tetrassódico (TSPP) são utilizados em muitas aplicações em batatas processadas, oferecendo proteção contra o escurecimento após cozimento em batatas fritas e batatas congeladas. Este fenômeno, induzido pelo ferro, é eliminado pela habilidade complexante do SAPP e do TSPP. Oferece também proteção da cor de batatas doces pela adição de SAPP, TSPP ou SAPP com STP. Os fosfatos são usados ainda na produção de purê de

batatas desidratado, onde SAPP e TSPP são adicionados durante a mistura, antes da secagem.

Frutas. Os fosfatos de cálcio como MCP são utilizados para aumentar a firmeza em frutas enlatadas, aumentando o pectinato de cálcio. Outras aplicações em frutas incluem o uso de ácido fosfórico para acidular e otimizar a firmeza do gel em geléias e recheios de pães e bolos, de polifosfatos para retardar mudanças de cor em compotas de frutas vermelhas e de hexametáfosfato (SHMP) para aumentar a vida útil de cidra de maçã e outros sucos.

Vegetais. O tripolifosfato de sódio (STP), o hexametáfosfato de sódio (SHMP) ou o pirofosfato tetrassódico (TSPP) são utilizados em ervilhas ou feijões enlatados ou congelados para aumentar a maciez. Estes fosfatos, incluídos na água de lavagem, evitam o endurecimento da casca devido à absorção de cálcio e magnésio da água.

Produtos de ovos. Os fosfatos têm uma variedade muito grande de funções em ovos processados. O STP e o SHMP inibem o desenvolvimento de rancidez nos lipídios das gemas; o MSP e o MKP preservam a coloração da gema durante a estocagem sob resfriamento ou congelamento; o STP ou o SHMP evitam a coagulação de ovos desidratados durante o aquecimento intensivo do período de desidratação; e o STP ou o SHMP aumentam a eficiência na produção e a estabilidade da espuma em produtos à base de ovos desidratados. Isto aumenta a funcionalidade dos ovos desidratados em bolos e merengues.

Gorduras e óleos. O ácido fosfórico age com outros aditivos para prevenir a rancidez por oxidação em margarinas de óleos vegetais; o TCP, adicionado à gordura de porco e filtrado, remove cor e absorve o ferro que promove a rancidez; o ácido fosfórico pode ser utilizado no processo de dissolução da goma para a purificação da soja e outros óleos vegetais. Também controla o pH e complexa traços de íons metálicos como os de ferro, níquel ou cobre, que catalisam o desenvolvimento de rancidez.

Sobremesas gelatinizadas. O MSP e o DSP servem como agentes tamponantes em sobremesas com gelatinas. Eles controlam a capacidade de absorção de

água que é dependente do pH.

Amendoim. O STP e o SHMP são utilizados para salgar amendoim na casca, fazendo com que a salmoura penetre mais facilmente através da casca.

Géis e gomas. A dureza de géis de alginato, agar, carragena e outras gomas é modificada pela presença de fosfatos como STP, TSPP, DSP, DKP, DCP e SHMP. Os polifosfatos podem, também, retardar a sinerese nesses géis.

No processamento de açúcar. O ácido fosfórico ajuda no processo de clarificação do açúcar. As impurezas são removidas tratando o líquido de açúcar aquecido com ácido fosfórico e cal em um grande tanque raso na presença de ar, introduzido pelo fundo do tanque. O precipitado de fosfato de cálcio e outras impurezas insolúveis separam-se do líquido, sendo carregados para a superfície para formar uma espuma que é separada automaticamente. Essa espuma é filtrada para recuperar o açúcar contido, mas o licor original não é mais filtrado. Este processo é superior ao velho processo (de somente adicionar cal ao líquido) com respeito à remoção de cor e outras impurezas solúveis.

Os molhos para salada. O ácido fosfórico é empregado em pequenas quantidades para dar o sabor ácido em molhos de saladas. É também utilizado para diminuir a atividade biológica, prevenindo a degradação desses molhos.

As geléias e gelatinas. O ácido fosfórico é utilizado na indústria de geléias e gelatinas, especialmente no preparo de geléias firmes e que não perdem água, como as utilizadas para recheio de bolos e pães. O ácido é adicionado nos estágios finais de preparo para minimizar a hidrólise de pectina. O ácido fosfórico, juntamente com o ácido cítrico e o ácido tartárico, é utilizado como agente tampão para controlar a acidez, dando a firmeza de gel de pectina e, ao mesmo tempo, para complexar cátions, como o ferro, que dá uma cor opaca para as gelatinas.

OS FOSFATOS E A NUTRIÇÃO

Os fosfatos oferecem uma contribuição essencial para o crescimento humano e metabolismo. O cálcio, sob

a forma de carbonato ou fosfato, é o principal material inorgânico que forma o osso, sendo responsável por 2/3 de seu peso. Cerca de 97% a 99% do cálcio do corpo encontra-se nos ossos. Da mesma forma, cerca de 70% a 85% do fósforo é encontrado nos ossos e dentes. A matriz orgânica do osso consiste em osteóides, sendo o colágeno seu principal componente. Os cristais de fosfato de cálcio, principalmente sob a forma de hidroxiapatita, são depositados no osteóide, transformando-o em matriz óssea dura.

O fósforo no corpo humano representa de 11 a 12g por quilo de peso corpóreo. Desempenha um papel importante em várias funções:

- transferência de energia;
- síntese de aminoácidos e proteínas;
- contribuição para a produção de vitaminas;
- e manutenção de ossos e dentes.

Os fosfatos fornecem um componente nutricional importante, o fósforo, o qual exerce mais funções no corpo do que qualquer outro mineral e desempenha um papel em quase todas as reações químicas no organismo. Na verdade, o corpo humano adulto contém mais de meio quilo de fósforo e requer uma ingestão diária de mais de 1.000mg. O fósforo é fundamental para a assimilação da gordura pelo corpo e também ajuda o organismo a absorver proteína. Vitaminas como a niacina e riboflavina (vitamina B) não podem sequer ser digeridas sem a presença de fósforo.

O fósforo é extremamente importante em um corpo em crescimento, sendo necessário para a formação de ossos saudáveis, dentes e músculos. O fósforo é também um componente muito importante do cérebro, uma vez que o cérebro é composto por aproximadamente 85% de água e 15% de gorduras fosfatizadas.

A necessidade do corpo humano por fósforo está intimamente relacionado com a necessidade de cálcio. Um balanço cuidadoso dos dois minerais deve ser mantido para a boa saúde. Considerando que praticamente todo o cálcio no organismo é encontrado nos ossos e dentes, quase um terço do fósforo é distribuído nos tecidos musculares.